

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 761 692**

②① N° d'enregistrement national : **97 04308**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 09 C 3/04, C 09 C 1/28, C 08 K 3/34, C 08 L 23/12,  
23/16

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 04.04.97.

③⑩ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 09.10.98 Bulletin 98/41.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : TALC DE LUZENAC SOCIETE ANO-  
NYME — FR.

⑦② Inventeur(s) : FOURTY GEORGES, JOUFFRET  
FREDERIC et MONNOT PATRICE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BARRE LAFORGUE ET ASSOCIES.

⑤④ PROCÉDE POUR OBTENIR UNE POUDRE MINÉRALE DE LAMELLARITE ÉLEVÉE ET APPLICATIONS  
NOTAMMENT POUR LE RENFORCEMENT DE MATIÈRES PLASTIQUES.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de traitement d'un  
minéral de type lamellaire se présentant sous forme de par-  
ticules constituées d'empilements de feuillets élémentaires  
en vue d'obtenir une charge fonctionnelle pour une matière  
polymère. Ce procédé se caractérise en ce que (a) on met  
le minéral en suspension dans un liquide avec une granulo-  
métrie initiale prédéterminée, (b) on soumet la suspension  
à une opération de délaminage adaptée pour réaliser une  
séparation de feuillets des particules et obtenir une granulo-  
métrie inférieure à la granulométrie initiale, (c) on soumet  
ensuite la suspension à une sélection de façon à éliminer  
les particules de taille supérieure à une taille prédéterminée,  
(d) on sèche la suspension, (e) on traite les particules miné-  
rales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréver-  
sibles entre celles-ci. La poudre de talc obtenue peut être  
incorporée comme charge fonctionnelle dans une matière  
thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasti-  
cité en flexion dans des proportions significativement plus  
élevées que ce qui est obtenu avec les charges connues, et  
ce, sans réduction de la résistance au choc du matériau fi-  
nal (par rapport aux valeurs obtenues avec lesdites charges  
connues).

**FR 2 761 692 - A1**



PROCEDE POUR OBTENIR UNE POUDRE MINERALE DE  
LAMELLARITE ELEVEE ET APPLICATIONS NOTAMMENT POUR LE  
RENFORCEMENT DE MATIERES PLASTIQUES.

5 L'invention concerne un procédé de  
traitement d'un minéral de type lamellaire (c'est-à-dire  
dont la structure est constituée par un empilement de  
feuilletés élémentaires), en vue d'obtenir une poudre de  
lamellarité élevée ; elle vise en particulier à fabriquer  
10 des poudres de talc, kaolin ou mica, présentant à la fois  
une granulométrie fine ou très fine et une lamellarité  
élevée. Elle s'étend à des applications desdites poudres  
comme charges fonctionnelles de matières thermoplastiques  
en vue d'augmenter le module d'élasticité en flexion de ces  
15 matières pour une résistance au choc donnée. Par "charge  
fonctionnelle", on entend un additif incorporé à la matière  
thermoplastique en vue d'en augmenter les performances (par  
opposition à une "charge passive" qui modifie peu les  
propriétés de la matière plastique obtenue et sert  
20 essentiellement à en abaisser le coût).

Il est maintenant courant d'incorporer aux  
matières thermoplastiques des charges minérales sous forme  
de poudres, telles que poudres de talc, kaolin ou mica, en  
vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion. (Ce  
25 module d'élasticité en flexion est défini par la norme "ISO  
178" qui décrit la procédure de mesure de ce module :  
toutes les mesures dudit module qui sont fournies par la  
suite sont effectuées selon cette norme). Cette  
augmentation du module d'élasticité en flexion du matériau  
30 obtenu permet de réduire les dimensions des pièces  
fabriquées à partir dudit matériau et donc de les alléger  
pour une rigidité donnée ; cette réduction de poids est  
essentielle dans plusieurs secteurs de l'industrie, en  
particulier dans le secteur automobile et le secteur de  
35 l'emballage ; elle conduit également à une diminution des  
coûts.

A l'heure actuelle, les poudres minérales  
qui sont incorporées aux matières thermoplastiques sont des

poudres fines ; pour le talc en particulier, la granulométrie moyenne est généralement comprise entre 2 et 10 microns et est obtenue par broyage et sélection à sec, en particulier dans des installations de type "microniseur à air ou à vapeur" où le minéral est broyé et sélectionné à sec. Pour accroître encore la valeur du module d'élasticité en flexion, il est proposé dans plusieurs publications de réduire la granulométrie des poudres utilisées (cf. par exemple "W. Hobenberger, Fillers, Kunststoffe plast Europe 86, July 1996, 7, pp 973-977" ; "De Wilhelm Schober, Talc for thermoplastics, Industrial minerals, May 1995, pp 49-53") ; l'idée consistant à lier le module d'élasticité en flexion du matériau final obtenu à la granulométrie de la charge est à l'heure actuelle généralisée dans le domaine des charges fonctionnelles pour thermoplastiques, et les professionnels s'attachent à perfectionner les techniques de broyage et de sélection à sec pour obtenir des poudres de plus en plus fines (les techniques de broyage et de sélection à sec étant en effet connues pour permettre d'obtenir industriellement de faibles granulométries).

Il existe par ailleurs un autre type de broyage, dit broyage en voie humide, consistant à disposer le minéral en suspension dans un liquide et à l'agiter en présence d'une charge broyante de billes. Cette technique de broyage en voie humide est généralement utilisée pour broyer et homogénéiser des peintures ou pour broyer des charges minérales dans l'industrie papetière. Des études ont été effectuées dans le domaine des matières thermoplastiques pour évaluer l'intérêt d'utiliser une telle technique pour le broyage de charges minérales fonctionnelles, mais ces études ont abouti à une conclusion négative : si le module d'élasticité en flexion peut être augmenté (à granulométrie équivalente) en utilisant un broyage en voie humide, cette technique de broyage humide conduit par contre à un défaut rédhibitoire dans la fabrication des matières plastiques, à savoir : une chute considérable de la résistance au choc du matériau plastique obtenu. (La résistance au choc évoquée dans tout ce qui

suit est la résistance au choc CHARPY non entaillé à - 20° C, mesurée selon la norme "ISO 179"). On pourra par exemple se reporter à la publication suivante qui évoque ces essais de broyage en voie humide pour réaliser des charges minérales de matières thermoplastiques : " L.J. Michot et al, Journ. Mater. Sci. (1993), 28 (7) pp 1856-66".

L'état de l'art antérieur dans le domaine des charges minérales fonctionnelles incorporables aux matières thermoplastiques est donc actuellement le suivant :

. d'une part, le broyage en voie humide n'a jamais été utilisé industriellement compte tenu des problèmes de résistance aux chocs qu'il entraîne (sauf pour des charges essentiellement à base de mica en vue de réaliser des pièces n'exigeant que des résistances aux chocs très faibles),

. d'autre part, la voie de développement industriel pour augmenter le module d'élasticité en flexion du matériau final consiste à affiner la granulométrie des poudres minérales utilisées comme charges, en améliorant les techniques de broyage à sec de ces poudres.

La présente invention se propose de fournir une nouvelle poudre minérale, notamment de talc, kaolin ou mica, adaptée pour être incorporée comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion dans des proportions significativement plus élevées que ce qui est obtenu avec les charges connues, et ce, sans réduction de la résistance au choc du matériau final (par rapport aux valeurs obtenues avec lesdites charges connues).

Par "poudre", on entend aussi bien un produit non compacté dans lequel les particules sont libres les unes par rapport aux autres, qu'un produit densifié où les particules ou certaines particules sont provisoirement liées en agglomérats.

La poudre minérale visée par l'invention est en particulier une poudre de talc, de kaolin ou de

mica, et se caractérise par :

. une répartition granulométrique telle que la diamètre médian des particules  $D_{50}$  soit sensiblement compris entre 0,5 et 5 microns, le diamètre de coupure  $D_{95}$  inférieur à 10 microns et le diamètre de coupure  $D_{98}$  inférieur à 20 microns,

. une surface spécifique (BET) supérieure à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

. un indice de lamellarité élevé supérieur à 5.

Par "diamètre médian  $D_{50}$ ", on entend un diamètre tel que 50 % des particules en poids ont une taille inférieure audit diamètre ; par "diamètre de coupure  $D_{95}$ ", on entend un diamètre tel que 95 % des particules en poids ont une taille inférieure audit diamètre ; par "diamètre de coupure  $D_{98}$ ", on entend un diamètre tel que 98 % des particules en poids ont une taille inférieure audit diamètre. Pour des particules non sphériques, la taille est constituée par le diamètre sphérique équivalent (diamètre de Stocks). Toutes les mesures des diamètres  $D_{50}$ ,  $D_{95}$ ,  $D_{98}$  sont effectuées au moyen d'un appareil "sédigraph" (marque déposée) par sédimentation par gravité conformément à la norme AFNOR X11-683.

Par "surface spécifique (BET)", on entend l'aire de la surface des particules de la poudre rapportée à l'unité de masse, déterminée selon la méthode BET par la quantité d'argon adsorbée à la surface desdites particules de façon à former une couche monomoléculaire recouvrant complètement ladite surface (mesure selon la méthode BET, norme AFNOR X 11 - 621 et 622).

"L'indice de lamellarité" caractérise la forme de la particule et plus particulièrement son aplatissement (grande dimension/épaisseur). Dans tout ce qui suit, cet indice de lamellarité sera mesuré par l'écart entre, d'une part, la valeur de la dimension moyenne des particules de la poudre obtenue par une mesure de granulométrie par diffraction laser en voie humide, (norme AFNOR NFX11-666) et d'autre part, la valeur du diamètre

moyen D<sub>50</sub> obtenue par une mesure par sédimentation au moyen d'un "Sédigraph" (norme AFNOR X11-683), cet écart étant rapporté au diamètre moyen D<sub>50</sub>. On pourra se reporter à l'article "G. BAUDET et J.P RONA, Ind. Min. Mines et Carr.

- 5 Les techn. juin juillet 1990 pp 55-61" qui montre que cet indice est corrélé au rapport moyen de la plus grande dimension de la particule à sa plus petite dimension.

Par "lamellarité élevée", on entend une poudre dont l'indice de lamellarité est grand, et en particulier supérieur à 5.

La poudre conforme à l'invention associe une granulométrie fine ou très fine et une lamellarité élevée et peut être fabriquée par le procédé suivant :

- (a) on met le minéral en suspension dans un  
15 liquide avec une granulométrie initiale prédéterminée,  
(b) on soumet la suspension à une opération de délamination adaptée pour réaliser une séparation de feuillets des particules et obtenir une granulométrie inférieure à la granulométrie initiale,  
20 (c) on soumet ensuite la suspension à une sélection de façon à éliminer les particules de taille supérieure à une taille prédéterminée,  
(d) on sèche la suspension,  
(e) on traite les particules minérales de  
25 façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

Le minéral, en particulier talc, kaolin ou mica, est de préférence choisi avec une granulométrie initiale de diamètre médian D<sub>50</sub> supérieur à 5 microns, l'opération de délamination conduisant à une granulométrie de  
30 diamètre médian D<sub>50</sub> inférieur à 5 microns. En outre, la sélection est en particulier réalisée pour éliminer au moins 98 % des grosses particules de diamètre supérieur à 20 microns.

35 Par "minéral de type lamellaire", on entend un minéral dont la structure est constituée par un empilement de feuillets élémentaires. Le procédé de l'invention peut en particulier être mis en oeuvre en

utilisant comme minéral du talc, et en particulier un talc macrocristallin prébroyé dont le caractère lamellaire est le plus prononcé ; par "talc macrocristallin", on entend un talc qui contient naturellement des cristaux élémentaires de grande dimension (notamment supérieure à 15 microns) observables sur des lames minces, par opposition à des talcs microcristallins ayant naturellement des cristaux élémentaires de faible dimension. On choisira avantageusement un talc macrocristallin prébroyé présentant un diamètre médian  $D_{50}$  supérieur à 10 microns.

Dans tout ce qui suit, on entend par "talc" soit le minéral silicate de magnésium hydraté, soit le minéral chlorite (silicate de magnésium et d'aluminium hydraté), soit un mélange des deux, associé le cas échéant à d'autres minéraux (dolomite,...), soit encore, une substance minérale issue du talc et présentant des propriétés analogues.

Par "séchage", on entend toute opération tendant à réduire la quantité d'eau de la suspension. Ce séchage peut en particulier être réalisé par atomisation ou granulation-séchage.

Le procédé de l'invention peut être mis en oeuvre selon le mode préférentiel de mise en oeuvre suivant :

L'opération de délamination est réalisée par broyage en disposant dans la suspension une charge broyante et en créant une agitation de la suspension jusqu'à obtenir des particules minérales présentant un diamètre médian  $D_{50}$  sensiblement compris entre 0,5 et 5 microns, et une surface spécifique (BET) supérieure à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

La sélection est une sélection hydrodynamique exécutée de façon à obtenir un diamètre de coupure  $D_{95}$  inférieur à 10 microns et un diamètre de coupure  $D_{98}$  inférieur à 20 microns.

Dans l'opération de broyage, la charge broyante est constituée par des "billes", ce terme devant être pris dans sa signification la plus générale "d'éléments broyants adaptés pour engendrer par agitation

une attrition des particules solides contenues dans la suspension", la forme de ces éléments, généralement sphérique ou sphéroïde, n'étant pas limitative.

5 L'opération de sélection hydrodynamique est connue en elle-même et opère par sédimentation différentielle : elle permet de séparer les particules en fonction de leur taille (en fait de leur poids) et de sélectionner une répartition désirée (en l'exemple  $D_{95} < 10 \mu\text{m}$  et  $D_{98} < 20 \mu\text{m}$ ).

10 Les analyses ont montré que la poudre obtenue par mise en oeuvre du procédé de l'invention combine les caractéristiques précédemment indiquées, à savoir de façon résumée : une granulométrie fine ou très fine et une lamellarité élevée. Les expérimentations  
15 effectuées au moyen de ladite poudre ont permis de constater, de façon inattendue, que celle-ci engendre, lorsqu'elle est utilisée comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique, une augmentation significative du module d'élasticité en flexion du matériau final obtenu  
20 par rapport à une charge comparable connue (c'est-à-dire de même nature chimique et présentant une granulométrie comparable) et ce, sans réduction de la résistance au choc du matériau final. Le module d'élasticité en flexion est généralement augmenté d'au moins 15 %, ce qui constitue un  
25 résultat remarquable, la résistance au choc étant identique (aux erreurs de mesure près).

L'invention est l'aboutissement de tâtonnements et essais qui, en premier lieu, ont conduit à remettre en cause le préjugé de l'art antérieur en faveur  
30 d'une utilisation de poudres de plus en plus fines. Les inventeurs ont en particulier réalisé une campagne d'essais en fabriquant par broyage à sec des poudres de diverses granulométries s'étalant depuis des poudres fines ( $D_{50} = 5 \mu\text{m}$ ) jusqu'à des poudres de très grande finesse  
35 ( $D_{50} = 0,5 \mu\text{m}$ ) : ils ont pu démontrer que, en fait, le module d'élasticité en flexion passe par un maximum puis décroît lorsque la finesse de la poudre augmente, de sorte qu'il est illusoire de s'attacher à fabriquer des poudres

de plus en plus fines : paradoxalement, au-dessous d'une valeur, on obtient un effet opposé à celui recherché.

Cette mise en évidence a conduit les inventeurs à abandonner la technique de broyage à sec (dont  
5 l'intérêt essentiel est de permettre d'atteindre industriellement de grande finesse) et à explorer d'autres techniques et en particulier la technique de délaminage par broyage humide en tentant de pallier le défaut qui interdit  
10 actuellement l'utilisation de cette technique, à savoir une chute de la résistance aux chocs des matériaux plastiques obtenus. Les inventeurs ont mis en évidence que la combinaison des opérations de traitement suivantes du minéral de départ :

- . délaminage pour obtenir une répartition  
15 granulométrique spécifique -définie précédemment-,
- . sélection pour sélectionner une fraction spécifique -définie précédemment- de cette répartition,
- . séchage et traitement des particules minérales pour limiter l'apparition de liaisons fortes  
20 entre celles-ci,

permettait d'obtenir une poudre minérale qui combinait une répartition granulométrique fine du type prédéfini et une lamellarité élevée supérieure à 5, et conduisait aux performances précédemment décrites (augmentation du module  
25 d'élasticité en flexion, constance de la résistance aux chocs) lorsqu'elle était incorporée comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique. Ce résultat est difficilement explicable à l'heure actuelle.

Il convient de noter que le traitement des  
30 particules minérales pour limiter l'apparition de liaisons fortes est impératif. En effet, le délaminage du minéral crée de nouvelles surfaces qui ont une propension à développer des liaisons (et notamment des liaisons fortes) entraînant la formation d'agglomérats stables : on a pu  
35 mettre en évidence que ces agglomérats entraînent une chute considérable de la résistance aux chocs s'ils demeurent lors de l'incorporation de la poudre dans la matière thermoplastique. Par la neutralisation des liaisons fortes,

le traitement visé évite la formation de ces agglomérats ou les rend spontanément destructibles lorsqu'ils sont disposés dans une phase liquide ou visqueuse. Ce traitement consiste avantageusement à ajouter à la suspension, avant  
5 séchage complet, un additif apte à s'adsorber à la surface des particules minérales. Cet additif est de préférence un composé à chaînes carbonées hydrophobes portant des radicaux polaires, en particulier de la famille des amines, des silanes, des siloxanes, des alcools ou des acides. Ces  
10 radicaux s'adsorbent sur les surfaces créés lors du délaminage du minéral et neutralisent leur propension à développer des liaisons fortes. Pour réduire les pertes d'additif, celui-ci est de préférence ajouté à la suspension après la sélection hydrodynamique avant le  
15 séchage ou au début de celui-ci. La quantité d'additif peut notamment être comprise entre 0,1 % et 2 % en poids par rapport au poids de minéral.

Il faut aussi souligner que le minéral de départ à l'état divisé qui est soumis au procédé de  
20 l'invention, doit être relativement grossier ( $D_{50}$  supérieur à 5 microns et préférentiellement supérieur à 10 microns). Dans le cas contraire, on ne réussit pas à obtenir une poudre dont l'indice de lamellarité est suffisamment élevé (cet indice demeurant alors inférieur à 5), et le module  
25 d'élasticité en flexion du matériau final n'est pas significativement amélioré par rapport à celui obtenu avec des charges minérales connues comparables.

De préférence, le minéral de départ est mis en suspension dans de l'eau en présence d'un agent  
30 dispersant de façon que le poids de matière sèche rapporté au poids total de la suspension soit sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

On obtient ainsi une suspension homogène apte à subir l'opération de broyage (b) dans les meilleures  
35 conditions.

Cette opération de broyage est avantageusement réalisée de façon à obtenir un diamètre médian  $D_{50}$  des particules sensiblement compris entre 1 et

3,5 microns et une surface spécifique sensiblement comprise entre 15 et 40 m<sup>2</sup>/g. L'ajustement des conditions de mise en oeuvre du broyage pour obtenir de telles valeurs est à la portée de l'homme du métier ; ces valeurs paraissent  
5 conduire à une augmentation plus importante du module d'élasticité en flexion lorsque la poudre est utilisée comme charge fonctionnelle.

Selon un mode de mise en oeuvre avantageux, il est en particulier possible de disposer dans la  
10 suspension des billes ayant un diamètre moyen sensiblement compris entre 0,5 et 3 mm, en quantité telle que le volume de billes soit compris entre 60 % et 90 % du volume total (suspension et billes). L'énergie de broyage peut notamment être ajustée à une valeur comprise entre 200 et 400  
15 kilowatt.heure par tonne, la durée du broyage étant fonction de la nature de la poudre et de sa granulométrie de départ, et réglée dans chaque cas pour atteindre les valeurs désirées du diamètre médian D<sub>50</sub> et de la surface spécifique.

20 L'opération de sélection hydrodynamique est de préférence réalisée en prévoyant un recyclage des particules les plus grosses rejetées vers une nouvelle opération de broyage. Cette sélection hydrodynamique peut en particulier être exécutée dans un sélecteur à turbines  
25 (centrifugation de la suspension dans une turbine munie de fentes de sélection) ou dans un hydrocyclone (création d'un vortex de séparation et sélection) ou dans une centrifugeuse à vis sans fin d'extraction (centrifugation de la suspension dans un bol et séparation par vis  
30 d'extraction).

Le séchage de la suspension est avantageusement réalisé de façon à atteindre un taux résiduel de liquide inférieur à 1 %, ce qui permet ensuite une utilisation directe de la poudre comme charge  
35 fonctionnelle ; en pratique ce taux résiduel sera de préférence abaissé au-dessous de 0,5 % pour faciliter cette utilisation directe.

Dans le procédé de l'invention, la poudre

est de préférence réalisée à l'état compacté de façon à se présenter sous forme d'agglomérats (provisoire) de particules plus faciles à manipuler, en choisissant un mode de séchage approprié, en particulier atomisation ou  
5 granulation-séchage. Il convient de souligner que lors de leur incorporation dans la matière thermoplastique, ces agglomérats (au sein desquels les particules sont liées par de simples forces de Van der Waals) se dispersent spontanément lors du mélange et de l'agitation, du fait de  
10 la neutralisation préalable des liaisons fortes susceptibles d'apparaître entre particules.

Selon un premier mode de mise en oeuvre, le séchage est réalisé par atomisation, précédée le cas échéant d'une concentration en matière sèche pour obtenir  
15 un poids de matière sèche sensiblement compris entre 40 % et 60 % du poids total.

Selon un autre mode de mise en oeuvre, le séchage est réalisé par granulation-séchage consistant à former dans un premier temps des agglomérats de particules  
20 et à les chauffer pour en extraire une partie de l'eau sous forme de vapeur, cette granulation-séchage étant, le cas échéant, précédée d'une concentration en matière sèche pour obtenir un poids de matière sèche sensiblement compris entre 50 % et 90 % du poids total.

25 L'invention s'étend aux applications de la poudre ainsi fabriquée et en particulier aux applications de celle-ci comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion pour une résistance au choc donnée.

30 De telles applications permettent notamment, en utilisant du talc comme minéral de départ, de fabriquer des pièces en matière thermoplastique à base de polypropylène ayant des modules d'élasticité en flexion supérieurs d'au moins 15 % à ceux des pièces obtenues au  
35 moyen des charges minérales comparables connues. Le procédé de fabrication de ces pièces se caractérise en particulier en ce que :

. on utilise comme charge fonctionnelle une

poudre de talc traitée conformément au procédé défini précédemment,

5 . on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu, le cas échéant avec des additifs (stabilisant, pigment, agent glissant, antistatique...), de façon que la proportion pondérale de talc soit comprise entre 5 % et 35 % par rapport à la matière thermoplastique,

10 . on réalise une opération de formage à partir du mélange précité de façon à obtenir une pièce à la forme désirée et à orienter les particules de talc selon des directions préférentielles.

15 Les conditions spécifiques suivantes permettent de fabriquer des pièces intérieures d'automobile de faible épaisseur telle que tableau de bord, au moyen d'une matière thermoplastique à base de polypropylène contenant une proportion minoritaire d'élastomère :

20 . on utilise une poudre de talc conforme à l'invention ayant un diamètre médian  $D_{50}$  des particules sensiblement compris entre 0,5 et 2,5 microns, un diamètre de coupure  $D_{95}$  inférieur à 8 microns, un diamètre de coupure  $D_{98}$  inférieur à 15 microns, et une surface spécifique (BET) sensiblement comprise entre 15 et 25  $m^2/g$ ,

25 . on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu de façon que la proportion pondérale de talc soit sensiblement comprise entre 15 % et 25 % par rapport à la matière thermoplastique,

30 . on réalise le formage dans un moule présentant des paroi parallèles de grande surface par rapport à l'épaisseur dudit moule, la matière étant injectée sous pression à travers des moyens d'injection (buses ou filières) propres à engendrer une orientation des particules de talc parallèles aux parois de grande surface  
35 du moule.

Un tel procédé permet en particulier de fabriquer des pièces en matière thermoplastique à base de copolymère d'éthylène et de propylène qui se caractérisent

en ce qu'elles contiennent une proportion de talc égale à 25 % ( $\pm 1$  %) par rapport à la matière thermoplastique, et en ce qu'elles présentent un module d'élasticité en flexion égal ( $\pm 5$  % près) à 2 600 mégapascals, et une résistance  
5 au choc égale à 40 kilojoules/m<sup>2</sup> ( $\pm 5$  % près) (résistance CHARPY non entaillée à - 20° C).

Les exemples qui suivent illustrent le procédé de traitement conforme à l'invention, les caractéristiques des poudres obtenues et les performances  
10 auxquelles celles-ci conduisent lorsqu'elles sont utilisées comme charges fonctionnelles dans des matières thermoplastiques.

EXEMPLE 1 PREPARATION D'UNE POUDRE DE TALC CONFORME A L'INVENTION

15 A/ Mise en suspension du minéral lamellaire

Pour la préparation d'une suspension de talc, on introduit successivement :

- . 48 kg d'eau;
- . 800 g d'un agent dispersant type "Polysel  
20 S (BASF)", soit 0,8-0,9 % d'une solution commerciale par rapport au talc sec en pondéral,
- . 32 kg de minéral lamellaire (talc) grossier (granulométrie : 0 - 100  $\mu$ m) (provenant de la mine de Val Chisone en Italie).

25 Cette étape permet de mouiller complètement le talc et d'obtenir une suspension dont la viscosité est compatible avec l'étape de broyage.

B/ Dé laminage du talc lamellaire

Cette opération s'effectue par attrition au  
30 moyen d'un broyeur type Alpine Discoplex 500 ADP ayant une chambre de broyage de 10 litres. Le broyeur est revêtu de polyuréthane afin d'éviter le grisaillement du talc par usure du revêtement acier. On introduit dans la chambre de broyage une charge en bille de 80 % en volume environ. Les  
35 billes utilisées sont en oxyde de zirconium (Zr<sub>2</sub> O<sub>3</sub>). Le diamètre des billes est de 1 mm. La suspension de talc est alimentée dans le broyeur par une pompe à vis excentrique à un débit de 420 kg/h de pulpe. L'attrition est effectuée à

une vitesse de rotation du rotor central de 380 tours/minute en circuit fermé sur le batch pendant le temps nécessaire afin d'obtenir la finesse désirée (contrôlée si nécessaire par diffraction laser) et correspond à une  
5 énergie consommée de 305 kw.h/t.

La température ( $T^{\circ} < 65^{\circ} \text{ C}$ ) et la viscosité de la suspension sont contrôlées pendant toute l'opération de délaminage et peuvent être ajustées par ajout de dispersant dans celle-ci.

10 Le produit récupéré est ensuite analysé par "Sédigraph" ou diffraction laser afin de contrôler le délaminage. L'étape de délaminage est réalisée en circuit fermé permettant de contrôler directement l'énergie introduite.

15 C/ Sélection en voie humide du produit délaminé

L'opération de sélection hydrodynamique est réalisée à l'aide d'un sélecteur à turbine "Alpine AHP 200" à partir de la suspension broyée humide précédente.

20 L'alimentation de la suspension diluée à 14,3 % d'extrait sec se fait avec un débit de 2700 l/heure, soit un débit de talc sec de 425 kg/h. La vitesse de sélection de la turbine est réglée à une vitesse comprise entre 2700 et 3500 tours/minute ; le débit d'extraction des  
25 refus est réglé à l'aide d'une pompe à vis excentrique entre 180 et 270 l/h afin d'obtenir la finesse désirée des particules.

Les produits "fins" sélectionnés sont récupérés avec un rendement pondéral de 60 à 80 % correspondant à une  
30 énergie consommée comprise entre 5 et 50 kw.h/t. Ils sont concentrés par centrifugation jusqu'à obtenir un taux résiduel liquide/solide voisin de 30 à 40 %.

Les produits ont été caractérisés par répartition granulométrique surface spécifique (BET) et  
35 indice de lamellarité. Le tableau 1 correspond à des poudres de talc obtenues conformément à l'invention. Le tableau 2 donné à titre de témoin correspond à des poudres obtenues par micronisation à sec à l'aide d'un dispositif

de type "jet-mill" correspondant à l'art antérieur et provenant d'un minerai de talc lamellaire de la mine de Val Chisone en Italie.

TABLEAU 1

5

EXEMPLES PROPRIETES DU TALC	A	B	C
Distribution granulométrique :			
D95 ( $\mu\text{m}$ )	5,2	6,2	5,4
D50 ( $\mu\text{m}$ )	1,3	1,6	1,1
D98 ( $\mu\text{m}$ )	6,8	8,1	6,5
Surface spécifique BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	19,0	16,5	20,5
Indice lamellarité	10	9	9

TABLEAU 2

EXEMPLES PROPRIETES DU TALC	D	E
Distribution granulométrique :		
D95 ( $\mu\text{m}$ )	10,0	8,0
D50 ( $\mu\text{m}$ )	3,8	3,1
D98 ( $\mu\text{m}$ )	12,0	10,0
Surface spécifique BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	7,0	10,0
Indice lamellarité	1,5	2,5

10

#### D/ Séchage de la suspension

Les produits "fins" sélectionnés et concentrés sont séchés dans une étuve ventilée à une température comprise entre 60 et 80° C jusqu'à obtenir un taux résiduel  
 15 liquide/solide inférieur à 0,5 % en poids. Avant séchage complet, on traite le talc avec un additif type octylamine, dans une concentration pondérale de 0,3 % par rapport au talc sec.

EXEMPLE 2 : APPLICATION DE LA POUDRE COMME  
 20 CHARGE FONCTIONNELLE DANS UN POLYPROPYLENE

Un mélange d'une matière thermoplastique à

base de copolymère d'éthylène et de propylène, type "PPT 1052 (Hoechst)" et de la poudre de talc préparée à l'exemple précédent est réalisé à l'état fondu dans une extrudeuse bi-vis corotative "Clextral BC21". La proportion de talc introduite étant égale à 25 %, le compound est obtenu à un débit de 3 kg/h, le fourreau étant maintenu à une température voisine de 200° C et la vitesse de bi-vis comprise entre 250 et 300 tours/minute.

Le mélange, coupé sous forme de granulés, est injecté sur une presse "ARBURG (305 ECO Allrounder)" dans un moule donnant des éprouvettes de type ISO 3167.

Les mesures de chocs Chapy et de module en flexion sont réalisées sur ces éprouvettes ISO selon respectivement les normes ISO 179 et ISO 178.

Une comparaison entre les performances de différents compounds polypropylènes a été effectuée en utilisant comme talcs :

Tableau 3 : des poudres obtenues conformément à l'invention,

Tableau 4 : à titre de témoin, des poudres obtenues par micronisation à sec à l'aide d'un dispositif type "jet-mill", correspondant à l'art antérieur.

TABLEAU 3

25

EXEMPLES	A	B	C
EXTRUSION DU MELANGE			
PP/TALC			
Polypropylène (%)	75	75	75
Talc (%)	25	25	25
PROPRIETES MECANQUES			
Module d'élasticité en			
FLEXION (MPa)	2560	2530	2550
Résistance au Choc CHARPY			
1eU@-20°C(kj/m <sup>2</sup> )	42	38	40

TABLEAU 4

EXEMPLES	D	E
EXTRUSION DU MELANGE PP/TALC		
Polypropylène (%)	75	75
Talc (%)	25	25
PROPRIETES MECANQUES		
Module d'élasticité en FLEXION (MPa)	2200	2220
Résistance au Choc CHARPY 1eU@-20°C(kj/m <sup>2</sup> )	41	42

Les résultats comparés des poudres obtenues  
5 conformément à l'invention (exemples A, B, C) et des  
poudres correspondant à l'art antérieur (exemples D, E) ont  
montré un accroissement de 15 % du module d'élasticité en  
flexion à même résistance au choc. Les talcs D et E sont  
des talcs couramment employés dans l'industrie des  
10 compounds polypropylènes comme ayant le meilleur compromis  
module d'élasticité en flexion/résistance au choc.

Cette augmentation de 15 % du module  
d'élasticité en flexion du matériau obtenu permet de  
réduire les dimensions des pièces fabriquées et se traduit  
15 pratiquement par un allègement de 5 % de la pièce finie  
pour une rigidité donnée.

## REVENDECATIONS

1/ - Procédé de traitement d'un minéral de type lamellaire se présentant sous forme de particules constituées d'empilements de feuillets élémentaires en vue d'obtenir une charge fonctionnelle pour une matière polymère, caractérisé en ce que :

- (a) on met le minéral en suspension dans un liquide avec une granulométrie initiale prédéterminée,
- (b) on soumet la suspension à une opération de délamination adaptée pour réaliser une séparation de feuillets des particules et obtenir une granulométrie inférieure à la granulométrie initiale,
- (c) on soumet ensuite la suspension à une sélection de façon à éliminer les particules de taille supérieure à une taille prédéterminée,
- (d) on sèche la suspension,
- (e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

2/ - Procédé de traitement selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

- (a) on met le minéral en suspension dans un liquide avec une granulométrie initiale de diamètre médian  $D_{50}$  supérieure à 5 microns,
- (b) on soumet la suspension à une opération de délamination adaptée pour réaliser une séparation de feuillets des particules et obtenir une granulométrie de diamètre médian  $D_{50}$  inférieur à 5 microns,
- (c) on soumet ensuite la suspension à une sélection de façon à éliminer au moins 98 % des grosses particules de diamètre supérieur à 20 microns,
- (d) on sèche la suspension,
- (e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

3/ - Procédé de traitement d'un minéral de type lamellaire se présentant à l'état divisé en vue d'obtenir une poudre de lamellarité élevée, caractérisé en

ce qu'il combine les étapes de traitement suivantes :

(a) on met le minéral à l'état divisé en suspension dans un liquide, le minéral de départ présentant un diamètre médian  $D_{50}$  supérieur à 5 microns,

5 (b) on soumet ladite suspension à une opération de délaminage par broyage en disposant dans la suspension une charge broyante et en créant une agitation de la suspension jusqu'à obtenir des particules minérales présentant un diamètre médian  $D_{50}$  sensiblement compris  
10 entre 0,5 et 5 microns, et une surface spécifique (BET) supérieure à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

(c) on soumet ensuite la suspension à une sélection hydrodynamique de façon à obtenir un diamètre de coupure  $D_{95}$  inférieur à 10 microns et un diamètre de  
15 coupure  $D_{98}$  inférieur à 20 microns,

(d) on sèche la suspension,

(e) on traite les particules minérales de façon à limiter la création de liaisons fortes irréversibles entre celles-ci.

20 4/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1, 2 ou 3 dans lequel le minéral de départ est du talc, du kaolin ou du mica.

5/ - Procédé de traitement selon la revendication 4, dans lequel on utilise comme minéral de  
25 départ un talc macrocristallin prébroyé.

6/ - Procédé de traitement selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise comme minéral de départ un talc prébroyé présentant un diamètre médian  $D_{50}$  supérieur à 10 microns.

30 7/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1, 2, 3, 4, 5 ou 6, caractérisé en ce que (a) on met le minéral en suspension dans de l'eau en présence d'un agent dispersant de façon que le poids de matière sèche rapporté au poids total de la suspension soit  
35 sensiblement compris entre 10 % et 60 %.

8/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que (b) l'opération de délaminage à laquelle est soumise la suspension est

réalisée de façon à obtenir un diamètre médian  $D_{50}$  des particules sensiblement compris entre 1 et 3,5 microns et une surface spécifique sensiblement comprise entre 15 et 40  $m^2/g$ .

5                    9/ - Procédé de traitement selon la revendication 3 dans lequel (b) l'opération de broyage est réalisée en disposant dans la suspension une charge de billes en un matériau plus dur que le minéral, le volume de billes étant compris entre 60 % et 90 % du volume total  
10 (suspension et billes), les billes ayant un diamètre moyen sensiblement compris entre 0,5 et 3 mm.

                  10/ - Procédé de traitement selon la revendication 9, dans lequel (b) l'opération de broyage est réalisée avec une énergie de broyage sensiblement comprise  
15 entre 200 et 400 kilowatt.heure par tonne.

                  11/ - Procédé de traitement selon la revendication 3, dans lequel (c) les particules les plus grosses rejetées lors de la sélection hydrodynamique sont recyclées vers une nouvelle opération de broyage (b).

20                    12/ - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que (e) le traitement des particules minérales est effectué avant séchage complet de la suspension par ajout d'un additif apte à s'adsorber à la surface des particules en vue de  
25 neutraliser leur propension à développer des liaisons fortes.

                  13/ - Procédé de traitement selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'additif (e) est ajouté à la suspension après la sélection hydrodynamique,  
30 avant le séchage ou au début de celui-ci.

                  14/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que (e) on ajoute comme additif un composé à chaînes carbonées hydrophobes portant des radicaux polaires.

35                    15/ - Procédé de traitement selon la revendication 14, caractérisé en ce que (e) on ajoute comme additif un composé de la famille des amines, des silanes, des siloxanes, des alcools ou des acides.

16/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 12, 13, 14 ou 15, caractérisé en ce que (e) on ajoute l'additif de façon que son poids rapporté au poids de minéral soit sensiblement compris entre 0,1 % et 2 %.

17/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que (d) le séchage de la suspension est réalisé de façon à atteindre un taux résiduel de liquide/solide inférieur à 1 %.

18/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 17, permettant d'obtenir une poudre compactée se présentant sous forme d'agglomérats de particules, dans lequel (d) le séchage est réalisé par atomisation, précédée le cas échéant d'une concentration en matière sèche pour obtenir un poids de matière sèche sensiblement compris entre 40 % et 60 % du poids total.

19/ - Procédé de traitement selon l'une des revendications 1 à 17, permettant d'obtenir une poudre compactée se présentant sous forme d'agglomérats de particules, dans lequel (d) le séchage est réalisé par granulation-séchage consistant à former dans un premier temps des agglomérats de particules et à les chauffer pour en extraire une partie de l'eau sous forme de vapeur, cette granulation-séchage étant, le cas échéant, précédée d'une concentration en matière sèche pour obtenir un poids de matière sèche sensiblement compris entre 50 % et 90 % du poids total.

20/ - Poudre de talc, kaolin ou mica, caractérisée par :

. une répartition granulométrique telle que la diamètre médian des particules  $D_{50}$  soit sensiblement compris entre 0,5 et 5 microns, le diamètre de coupure  $D_{95}$  inférieur à 10 microns et le diamètre de coupure  $D_{98}$  inférieur à 20 microns,

. une surface spécifique (BET) supérieure à  $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

. un indice de lamellarité élevé supérieur à 5.

21/ - Poudre de talc, kaolin ou mica, selon la revendication 20 se présentant à l'état compacté sous forme d'agglomérats de particules, aptes à se redisperser dans une phase liquide ou visqueuse.

5                   22/ - Application de la poudre de talc, kaolin ou mica, conforme à l'une des revendications 20 ou 21, comme charge fonctionnelle dans une matière thermoplastique en vue d'en augmenter le module d'élasticité en flexion pour une résistance au choc donnée.

10                   23/ - Procédé de fabrication d'une pièce en matière thermoplastique à base de polypropylène, chargée au moyen d'une poudre minérale, caractérisé en ce que :

                  . on utilise une poudre de talc traitée conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à  
15 19,

                  . on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu de façon que la proportion pondérale de talc soit comprise entre 5 % et 35 % par rapport à la matière thermoplastique,

20                   . on réalise une opération de formage à partir du mélange précité de façon à obtenir une pièce à la forme désirée et à orienter les particules de talc selon des directions préférentielles.

                  24/ - Procédé selon la revendication 23  
25 pour fabriquer une pièce intérieure d'automobile de faible épaisseur telle que tableau de bord, au moyen d'une matière thermoplastique à base de polypropylène contenant une proportion minoritaire d'élastomère, caractérisé en ce que :

30                   . on utilise une poudre de talc ayant un diamètre médian  $D_{50}$  des particules sensiblement compris entre 0,5 et 2,5 microns, un diamètre de coupure  $D_{95}$  inférieur à 8 microns, un diamètre de coupure  $D_{98}$  inférieur à 15 microns, et une surface spécifique (BET) sensiblement  
35 comprise entre 15 et 25  $m^2/g$ ,

                  . on mélange ladite poudre de talc à la matière thermoplastique à l'état fondu de façon que la proportion pondérale de talc soit sensiblement comprise

entre 15 % et 25 % par rapport à la matière thermoplastique,

5 . on réalise le formage dans un moule présentant des paroi parallèles de grande surface par rapport à l'épaisseur dudit moule, la matière étant injectée sous pression à travers des moyens d'injection propres à engendrer une orientation des particules de talc parallèles aux parois de grande surface du moule.

10 25/ - Pièce en matière thermoplastique à base de copolymère d'éthylène et polypropylène, fabriquée conformément au procédé selon l'une des revendications 23 ou 24, caractérisée en ce qu'elle contient une proportion de talc égale à 25 % ( $\pm 1$  %) par rapport à la matière thermoplastique, et en ce que son module d'élasticité en  
15 flexion est égal ( $\pm 5$  % près) à 2 600 mégapascals, et sa résistance du choc égale à 40 kilojoules/m<sup>2</sup> ( $\pm 5$  % près) (résistance CHARPY non entaillée à - 20° C).

2761692

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 541759  
FR 9704308

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 268 (C-444), 29 août 1987 & JP 62 072739 A (SUMITOMO CHEM. CO.), 3 avril 1987, * abrégé *	20,22
X	--- WO 95 17998 A (TALC DE LUZENAC) * page 6, ligne 28 - page 7, ligne 27 *	20-23
X	--- WO 97 12002 A (ENGELHARD CORP.) * page 3, alinéa 3 * * page 11, dernier alinéa - page 12, ligne 1; revendications 1-7 *	20
A	---	1-4,9,10
X	WO 96 24639 A (ENGELHARD CORP.) * revendication 1 *	20
A	--- WO 97 02323 A (ENGELHARD CORP.) * revendication 1 *	1,18,20
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.8)
		C09C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
4 novembre 1997		Van Bellinghen, I
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.92 (P04C13)